



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년08월04일
 (11) 등록번호 10-0974126
 (24) 등록일자 2010년07월29일

(51) Int. Cl.

C07C 253/34 (2006.01) *C07C 253/30* (2006.01)*C07C 255/04* (2006.01) *C07C 255/24* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7019241

(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년05월21일

심사청구일자 2008년04월07일

(85) 번역문제출일자 2004년11월26일

(65) 공개번호 10-2005-0006280

(43) 공개일자 2005년01월15일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/005313

(87) 국제공개번호 WO 2003/099768

국제공개일자 2003년12월04일

(30) 우선권주장

10223827.8 2002년05월28일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

WO199834900 A1

WO199316984 A1

전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 강영진

(54) 아미노니트릴, 디아민, 디니트릴 또는 이들의 혼합물을 함유하는 혼합물 중의 불포화 아민 함량 감소 방법**(57) 요 약**

본 발명은

a) 아미노니트릴 (I), 디아민 (II), 디니트릴 (III) 또는 이들의 혼합물, 및 아민 (IV)를 함유하는 혼합물 (V)를 음이온성 친핵체 (VI)과 50 내지 200 °C 범위의 온도에서 상기 혼합물 (V) 중 아민 (IV)의 몰 당 0.01 내지 10 몰 범위의 양으로 반응시켜 혼합물 (VII)을 얻는 단계, 및

b) 50 내지 200 °C 범위의 온도에서 0.1 내지 100 kPa 범위의 압력하에 상기 혼합물 (VII)로부터 아미노니트릴 (I), 디아민 (II), 디니트릴 (III) 또는 이들의 혼합물을 증류에 의해 제거하여 하부 생성물 (VIII)을 얻는 단계를 포함하는, 아미노니트릴 (I), 디아민 (II), 디니트릴 (III) 또는 이들의 혼합물, 및 아민 (IV)를 함유하는 혼합물 (V) 중의 지방족 단일불포화 아민 (IV)의 함량을 감소시키는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법은 c) 단계 b)에서 선택한 온도보다 낮은 온도에서 하부 생성물 (VIII)로부터 아미노니트릴 (I), 디아민 (II), 디니트릴 (III) 또는 이들의 혼합물을 증류에 의해 제거하는 것을 특징으로 한다.

(72) 발명자

루이肯, 헤르만

독일 67069 루드비히펜 브뤼셀러 링 34

바슬러, 폐터

독일 68519 비른하임 마리아-만델-스트라쎄 18

피셔, 롤프-하르트무트

독일 69121 하이델베르크 베르크스트라쎄 98

멜더, 요한-페터

독일 67459 빌-이겔하임 피흐텐스트라쎄 2

안스만, 안드레아스

독일 69168 비슬로흐 하젤베크 1

특허청구의 범위

청구항 1

a) 탄소 원자수 4 내지 12의 지방족 아미노니트릴 (I), 탄소 원자수 4 내지 12의 지방족 디아민 (II), 탄소 원자수 4 내지 12의 지방족 디니트릴 (III) 또는 이들의 혼합물, 및 지방족 단일불포화 아민 (IV)를 함유하는 혼합물 (V)를,

산소, 질소 및 황으로 이루어진 군으로부터 선택되는 친핵성 원자를 함유하고, H^+ 이온을 수용하여 25 °C의 수중에서 측정시 7 내지 11 범위의 pK_a 값을 갖는 산을 형성할 수 있으며, 25 °C의 메틸 퍼클로레이트/메탄올에서 측정시 친핵성 원자가 산소인 경우에는 3.4 내지 4.7 범위의 상대적 친핵도를 가지고, 친핵성 원자가 질소인 경우에는 4.5 내지 5.8 범위의 상대적 친핵도를 가지며, 친핵성 원자가 황인 경우에는 5.5 내지 6.8의 상대적 친핵도를 갖는 음이온성 친핵체 (VI)과,

50 내지 200 °C 범위의 온도에서 상기 혼합물 (V) 중 상기 아민 (IV)의 몰 당 음이온성 친핵체 (VI) 0.01 내지 10 몰 범위의 양으로 반응시켜 혼합물 (VII)을 얻는 단계,

(b) 50 내지 200 °C 범위의 온도 및 0.1 내지 100 kPa 범위의 압력에서 상기 혼합물 (VII)로부터 상기 아미노니트릴 (I), 상기 디아민 (II), 상기 디니트릴 (III) 또는 이들의 혼합물을 중류시켜 하부 생성물 (VIII)을 얻는 단계, 및

(c) 단계 (b)에서 선택한 온도보다 낮은 온도에서 상기 하부 생성물 (VIII)로부터 아미노니트릴 (I), 디아민 (II), 디니트릴 (III) 또는 이들의 혼합물을 중류시키는 단계

를 포함하는, 아미노니트릴 (I), 지방족 디아민 (II), 지방족 디니트릴 (III) 또는 이들의 혼합물, 및 상기 아민 (IV)를 함유하는 혼합물 (V) 중의 지방족 단일불포화 아민 (IV)의 함량을 감소시키는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 아미노니트릴 (I)이 탄소 원자수 4 내지 12의 지방족 아미노니트릴이며, 4-아미노부티로니트릴, 5-아미노발레로니트릴, 2-메틸-5-아미노발레로니트릴, 6-아미노카프로니트릴 및 12-아미노도데칸니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 디아민 (II)가 탄소 원자수 4 내지 12의 지방족 디아민이며, 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 2-메틸-1,5-디아미노펜탄, 1,6-디아미노헥산 및 1,12-디아미노도데칸으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 디니트릴 (III)이 탄소 원자수 4 내지 12의 지방족 디니트릴이며, 1,2-디니트릴로에탄, 1,3-디니트릴로프로판, 1-메틸-1,3-디니트릴로프로판, 1,4-디니트릴로부탄 및 1,10-디니트릴로데칸으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 아민 (IV)가 디히드로페롤, 테트라히드로페리딘, 3-메틸테트라히드로페리딘, 테트라히드로아제핀, 2-아미노아제핀, N-(2-아제파노)-1,6-디아미노헥산, N-(2-아제파노)-6-아미노카프로니트릴 및 단일불포화 시클로도데실아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 친핵체 (VI)이 벤젠솔폰아미드 음이온인 방법.

청구항 7

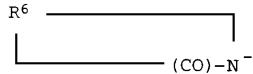
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 친핵체 (VI)이 프탈이미드 음이온인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 친핵체 (VI)이 폐네이트(phenate)인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 친핵체 (VI)이 하기 화학식의 락탐 음이온인 방법.



상기 식에서, R^6 은 고리계에 속하는 탄소 원자수 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 또는 11의 알킬렌 라디칼이다.

청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 친핵체 (VI)이 카프로락탐 음이온인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 음이온성 친핵체 (VI)을 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘 및 칼슘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 양이온과 함께 사용하는 방법.

청구항 12

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합물 (V)가 상기 아미노니트릴 (I)과 상기 아민 (IV)의 혼합물이어서 단계 b) 및 c)에서 상기 아미노니트릴 (I)을 얻는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 단계 c)에서 얻은 상기 아미노니트릴 (I)을 단계 a)로 재순환시키는 방법.

청구항 14

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합물 (V)가 상기 아미노니트릴 (I), 상기 디아민 (II) 및 상기 아민 (IV)의 혼합물이어서 단계 b)에서 상기 아미노니트릴 (I), 상기 디아민 (II) 또는 이들의 혼합물을 얻고, 단계 c)에서 상기 아미노니트릴 (I), 상기 디아민 (II) 또는 이들의 혼합물을 얻는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 단계 c)에서 얻은 상기 아미노니트릴 (I) 또는 상기 디아민 (II) 또는 이들의 혼합물을 단계 a)로 재순환시키는 방법.

청구항 16

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합물 (V)가 상기 아미노니트릴 (I), 상기 디니트릴 (III) 및 상기 아민 (IV)의 혼합물이어서 단계 b)에서 상기 아미노니트릴 (I), 상기 디니트릴 (III) 또는 이들의 혼합물을 얻고, 단계 c)에서 상기 아미노니트릴 (I), 상기 디니트릴 (III) 또는 이들의 혼합물을 얻는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 단계 c)에서 얻은 상기 아미노니트릴 (I) 또는 상기 디니트릴 (III) 또는 이들의 혼합물을 단계 a)로 재순환시키는 방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 단계 b)에서 아미노니트릴 (I)를 얻고, 단계 c)에서 디니트릴 (III)을 얻는 방법.

청구항 19

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c)에서 얻은 상부 생성물의 일부 또는 전체를, 디니트릴의 부

분 또는 완전 수소화반응에 의해 아미노니트릴, 디아민 또는 이들의 혼합물을 제조하는 공정으로 공급하는 방법.

청구항 20

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)에서 얻은 상기 아미노니트릴 (I)이 6-아미노카프로니트릴이며, 상기 6-아미노카프로니트릴을 나일론-6으로 직접 전환시키는 방법.

청구항 21

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)에서 얻은 상기 아미노니트릴 (I)이 6-아미노카프로니트릴이며, 상기 6-아미노카프로니트릴을 카프로락탐으로 고리화하는 방법.

청구항 22

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)에서 얻은 상기 디니트릴 (III)이 아디포니트릴이며, 상기 아디포니트릴을 헥사메틸렌디아민과 함께 나일론-6,6으로 직접 전환시키는 방법.

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은

[0002]

a) 아미노니트릴 (I), 디아민 (II), 디니트릴 (III) 또는 이들의 혼합물, 및 지방족 단일불포화 아민 (IV)를 함유하는 혼합물 (V)를,

[0003]

산소, 질소 및 황으로 이루어진 군으로부터 선택되는 친핵성 원자를 함유하고, H^+ 이온을 수용하여 25 °C의 수중에서 측정시 7 내지 11 범위의 pK_a 값을 갖는 산을 형성할 수 있으며, 25 °C의 메틸 퍼클로레이트/메탄올에서 측정시 친핵성 원자가 산소인 경우에는 3.4 내지 4.7 범위의 상대적 친핵도를 가지고, 친핵성 원자가 질소인 경우에는 4.5 내지 5.8 범위의 상대적 친핵도를 가지며, 친핵성 원자가 황인 경우에는 5.5 내지 6.8의 상대적 친핵도를 갖는 음이온성 친핵체 (VI)과,

[0004]

50 내지 200 °C 범위의 온도에서 상기 혼합물 (V) 중 상기 아민 (IV)의 몰 당 음이온성 친핵체 (VI) 0.01 내지 10 몰 범위의 양으로 반응시켜 혼합물 (VII)을 얻는 단계,

[0005]

(b) 50 내지 200 °C 범위의 온도 및 0.1 내지 100 kPa 범위의 압력에서 상기 혼합물 (VII)로부터 상기 아미노니트릴 (I), 상기 디아민 (II), 상기 디니트릴 (III) 또는 이들의 혼합물을 중류시켜 하부 생성물 (VIII)을 얻는 단계, 및

[0006]

(c) 단계 (b)에서 선택한 온도보다 낮은 온도에서 상기 하부 생성물 (VIII)로부터 아미노니트릴 (I), 디아민 (II), 디니트릴 (III) 또는 이들의 혼합물을 중류시키는 단계

[0007]

를 포함하는, 아미노니트릴 (I), 디아민 (II), 디니트릴 (III) 또는 이들의 혼합물, 및 상기 아민 (IV)를 함유하는 혼합물 (V) 중의 지방족 단일불포화 아민 (IV)의 함량을 감소시키는 방법에 관한 것이다.

[0008]

아미노니트릴, 디아민, 디니트릴 또는 이들의 혼합물, 및 불포화 아민 (본 발명의 목적상, 불포화 아민은 하나 이상의 탄소-질소 이중 결합을 함유하는 시클릭 또는 선형 화합물이거나 또는 예를 들어 제거 반응에 의해 하나

이상의 탄소-질소 이중 결합을 형성할 수 있는 화합물임)을 함유하는 혼합물은, 통상적으로 디니트릴을 아미노니트릴, 또는 아미노니트릴과 디아민의 혼합물로 부분 수소화반응시키거나 또는 디니트릴을 디아민으로 완전 수소화반응시켜 얻는다.

- [0009] 니켈, 코발트, 철, 로듐 또는 루테늄과 같은 금속 기체의 촉매하에 아디포니트릴 (ADN)을 부분 수소화반응시켜 헥사메틸렌디아민 (HMD) 및 6-아미노카프로니트릴 (ACN)을 동시제조하는 방법 및 ADN을 HMD로 완전 수소화반응시키는 방법은 일반적으로 공지되어 있으며, 예를 들어 문헌 [K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, 3rd edition, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988, page 266, US-A 4 601 859, US-A 2 762 835, US-A 2 208 598, DE-A 848 654, DE-A 954 416, DE-A 42 35 466, US-A 3 696 153, DE-A 19500222, WO-A-92/21650 및 DE-A-19548289]에 기술되어 있다.
- [0010] 부산물로는 아제핀 유도체, 예를 들어 N-(2-아제파노)-1,6-디아미노헥산 및 N-(2-아제파노)-6-아미노카프로니트릴, 특히 2-아미노아제판 및 테트라히드로아제핀 (THA)이 포함된다.
- [0011] 이러한 아제핀 유도체는 착색 효과 및 생성물 특성에 대한 역효과로 인해 섬유 또는 공업용 플라스틱의 제조에 통상적으로 사용되는 아미노니트릴 및 디아민 중에서 바람직하지 못한 불순물을 구성하며, 아미노니트릴, 디아민 또는 이들의 혼합물로부터 분리하기가 매우 어렵다.
- [0012] EP-A-497333은 시클릭 지방족 단일불포화 아민을 기준으로 염기를 화학량론적으로 과량으로 가하여 지방족 아미노니트릴 또는 지방족 디아민 및 시클릭 지방족 단일불포화 아민을 함유하는 혼합물로부터 지방족 아미노니트릴 또는 지방족 디아민을 분리하는 것에 대하여 기술한다. 추천하는 염기로는 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 토금 속 수산화물, 테트라알킬암모늄 수산화물, 알칼리 금속 알콕시화물 및 알칼리 토금 속 알콕시화물이 있다.
- [0013] 이 방법의 단점은 값비싼 생성물의 중합이 동시에 일어나게 되어, 값비싼 생성물이 상당히 손실되고, 이 방법을 실행하는데 사용되는 용기 및 기계내에 바람직하지 않게 침착된다는 점이다.
- [0014] 본 출원의 출원일에 아직 공개되지 않은 PCT/EP01/13954는 아미노니트릴, 디아민 또는 이들의 혼합물, 및 지방족 단일불포화 아민을 함유하는 혼합물 중의 지방족 단일불포화 아민의 함량을 감소시키는 방법에 대해 기술하고 있는데, 이 방법은 본 발명의 방법의 단계 a) 및 b)에 상응한다. 인용된 방법에서는 단계 b)에서 얻은 하부 생성물을 폐기한다.
- [0015] 본 발명의 목적은 아미노니트릴, 디아민 또는 이들의 혼합물, 및 지방족 단일불포화 아민을 함유하는 혼합물 중의 지방족 단일불포화 아민의 함량을 기술적으로 간단하고 경제적인 방식으로 감소시킴으로써 값비싼 생성물을 높은 수율로 얻고, 동시에 상기 언급한 단점을 갖지 않는 방법을 제공하는 것이다.
- [0016] 놀랍게도, 본 발명자들은 이러한 목적이 단계 b)에서 종류에 의해 이미 얻은 하부 생성물을 단계 c)에 따라 종류하여 추가의 아미노니트릴 (I), 디아민 (II), 디니트릴 (III) 또는 이들의 혼합물을 얻음으로써 상기 도입부에 정의된 방법에 의해 달성될 수 있음을 알아냈다.
- [0017] 유용한 아미노니트릴 (I)로는 1 개 이상, 예를 들어 2 개, 3 개 또는 4 개, 바람직하게는 1 개의 니트릴기를 갖는 화합물, 특히 1 개 또는 2 개, 바람직하게는 2 개의 수소 원자를 보유하는 지방족 탄소 원자에 인접한 1 개 이상의 니트릴기를 갖는 화합물, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- [0018] 유용한 아미노니트릴 (I)로는 1 개 이상, 예를 들어 2 개, 3 개 또는 4 개, 바람직하게는 1 개의 아미노기를 갖는 화합물, 특히 1 개 또는 2 개, 바람직하게는 2 개의 수소 원자를 보유하는 지방족 탄소 원자에 인접한 1 개 이상의 아미노기를 갖는 화합물, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다. 말단 아미노기, 즉 알킬쇄의 말단에 위치한 아미노기를 갖는 아미노니트릴이 특히 바람직하다.
- [0019] 아미노니트릴 (I)은 바람직하게는 알킬 골격을 기초로 한다.
- [0020] 아미노니트릴 (I)은 바람직하게는 4 개 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0021] 아미노니트릴 (I)은 바람직하게는 4-아미노부티로니트릴, 5-아미노발레로니트릴, 2-메틸-5-아미노발레로니트릴, 6-아미노카프로니트릴 및 12-아미노도데카엔니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, 특히 6-아미노카프로니트릴이다.
- [0022] 상기 아미노니트릴은 통상의 방법으로 제조할 수 있다.
- [0023] 6-아미노카프로니트릴은 수소 분자를 함유하는 기체로 ADN을 부분적 촉매 수소화반응시켜 HMD 및 ACN을 함유하

는 혼합물을 제조함으로써 얻을 수 있다. 이러한 수소화반응에 유용한 촉매는 바람직하게는 루테늄, 로듐, 니켈, 코발트 및 바람직하게는 철로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 기재로 할 수 있으며, 촉매는 촉진제와 같은 추가의 성분을 함유할 수 있다. 철-기재 촉매의 경우, 유용한 촉진제로는 특히 알루미늄, 규소, 지르코늄, 티타늄 및 바나듐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 원소를 1 종 이상, 예를 들어 2 종, 3 종, 4 종 또는 5 종 포함한다.

[0024] 이러한 촉매 및 상기 언급한 반응에 대한 공정 조건은 예를 들어 WO-A-96/20166, DE-A-19636768 및 DE-A-19646436에 기재되어 있다.

[0025] 유용한 디아민 (II)로는 2 개 이상, 예를 들어 2 개, 3 개 또는 4 개, 바람직하게는 2 개의 아미노기를 갖는 화합물, 특히 1 개 또는 2 개, 바람직하게는 2 개의 수소 원자를 보유하는 지방족 탄소 원자에 인접한 아미노기를 2 개 이상 갖는 화합물, 특히 바람직하게는 말단 아미노기, 즉 알킬쇄의 말단에 위치한 아미노기를 갖는 디아민, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0026] 디아민 (II)은 바람직하게는 알킬 골격을 기초로 한다.

[0027] 디아민 (II)은 바람직하게는 4 개 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는다.

[0028] 디아민 (II)은 바람직하게는 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 2-메틸-1,5-디아미노펜탄, 1,6-디아미노헥산 (HMD) 및 1,12-디아미노도데칸으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0029] 상기 디아민은 통상의 방법으로 제조할 수 있다.

[0030] HMD는 수소 분자를 함유하는 기체로 ADN을 부분적 촉매 수소화반응시켜 HMD 및 ACN을 함유하는 혼합물을 제조하거나 또는 수소 분자를 함유하는 기체로 ADN을 완전 수소화반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0031] 이러한 수소화반응에 유용한 촉매는 바람직하게는 루테늄, 로듐, 니켈, 코발트 및 바람직하게는 철로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 기재로 할 수 있으며, 상기 촉매는 촉진제와 같은 추가의 성분을 함유할 수 있다. 철-기재 촉매의 경우, 유용한 촉진제로는 특히 알루미늄, 규소, 지르코늄, 티타늄 및 바나듐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 원소를 1 종 이상, 예를 들어 2 종, 3 종, 4 종 또는 5 종 포함한다.

[0032] 이러한 촉매 및 상기 언급한 반응에 대한 공정 조건은 예를 들어 상기에서 이미 언급한 간행물로부터 취할 수 있다.

[0033] 유용한 디니트릴 (III)으로는 2 개 이상, 예를 들어 2 개, 3 개 또는 4 개, 바람직하게는 2 개의 니트릴기를 갖는 화합물, 특히 1 개 또는 2 개, 바람직하게는 2 개의 수소 원자를 보유하는 지방족 탄소 원자에 인접한 니트릴기를 2 개 이상 갖는 화합물, 특히 바람직하게는 말단 니트릴기, 즉 알킬쇄의 말단에 위치한 니트릴기를 갖는 디니트릴, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0034] 디니트릴 (III)은 바람직하게는 알킬 골격을 기초로 한다.

[0035] 디니트릴 (III)은 바람직하게는 4 개 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는다.

[0036] 디니트릴 (III)은 바람직하게는 1,2-디니트릴로에탄, 1,3-디니트릴로프로판, 1-메틸-1,3-디니트릴로프로판, 1,4-디니트릴로부탄 및 1,10-디니트릴로데칸으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0037] 상기 디니트릴은 통상의 방법으로 제조할 수 있다.

[0038] 예를 들어, ADN은 니켈 및 인-함유 리간드의 존재하에 부타디엔을 이중 히드로시안화반응시켜 제조할 수 있다. 유용한 촉매 및 상기 언급한 반응에 대한 공정 조건의 예는, 예컨대 상기에서 이미 언급한 간행물로부터 참조할 수 있다.

[0039] 유용한 아민 (IV)으로는 하나 이상의 탄소-질소 이중 결합을 함유하는 시클릭 또는 선형 화합물 또는 예를 들어 제거 반응에 의해 하나 이상의 탄소-질소 이중 결합을 형성할 수 있는 화합물, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0040] 아민 (IV)은 특히 화학식 $R^1-(CH_2)_n-CH=N-(CH_2)_m-R^2$ 의 화합물 또는 화학식 의 화합물이며, 상기 식에서 n 및 m은 독립적으로 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12, 바람직하게는 4, 5 또는 6

이고, R^1 및 R^2 는 독립적으로 $-CN$ 또는 $-NH_2$ 이며, R^6 은 고리계에 속하는 탄소 원자수 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 또는 11의 알케닐 라디칼이다.

- [0041] 아민 (IV)는 가장 바람직하게는 디히드로페롤, 테트라히드로페리딘, 3-메틸테트라히드로페리딘, 테트라히드로아제핀, 단일불포화 시클로도데실아민 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물이다.
- [0042] 이러한 아민 (IV)은 혼합물 (V) 중에서 개별 화합물로서 존재하거나 또는 예를 들어 니트릴 (I), 특히 아미노니트릴과의 부가생성물로서 존재할 수 있으며, 후자의 경우 상기 부가생성물은 마찬가지로 본 발명의 목적상 아민 (IV)로서 언급된다.
- [0043] 상기 아민 (IV) 및 그의 제조 방법은 일반적으로 공지되어 있다.
- [0044] 예를 들어, 테트라히드로아제핀은 ACN의 제조를 위해 기술된 방법에 의해 수소 분자를 함유하는 기체로 ADN을 부분적 촉매 수소화반응시켜 HMD 및 ACN을 함유하는 혼합물을 제조함으로써, 일반적으로는 상기 혼합물을 기준으로 혼합물 (V) 중에서 1 내지 10,000 ppm의 양으로 얻을 수 있다.
- [0045] 유사하게, 상기 언급한 아민 (IV)는 HMD와 같은 아민을, 예를 들어 산소 분자를 함유하는 기체로 산화시켜 제조할 수 있다.
- [0046] 바람직한 실시양태에서, 혼합물 (V)는 디니트릴, 특히 ADN을 혼탁 촉매 또는 고정층 촉매와 같은 촉매의 존재하에 수소 분자를 함유하는 기체로 부분적 촉매 수소화반응, 예를 들어 기상 수소화반응 또는 액상 수소화반응시켜 얻어지는 반응 유출물일 수 있는데, 상기 반응 유출물은 ADN이 출발 화합물인 경우에 아미노카프로니트릴 (I)로서 ACN, 디아민 (II)로서 HMD, 디니트릴 (III)으로서 잔류 ADN 및 아민 (IV)로서 테트라히드로아제핀을 함유하고, 이 경우, 필요하다면, 수소화반응에서 미리 사용된 임의의 용매를 부분적으로 또는 완전히 분리해낼 수 있다. 최근까지의 경험으로부터, 수소화반응에 사용된 임의의 촉매는 혼합물 (V)를 본 발명의 방법에 사용하기 전에 분리해내는 것이 바람직할 수 있다.
- [0047] 유리하게는, ADN이 출발 화합물인 경우에 아미노니트릴 (I), 디아민 (II), 디니트릴 (III) 및 아민 (IV), 특히 아미노니트릴 (I)로서 ACN, 디아민 (II)로서 HMD, 디니트릴 (III)으로서 잔류 ADN 및 아민 (IV)로서 테트라히드로아제핀을 함유하는 혼합물은 단계 (a) 이전에 통상의 방법, 예를 들어 증류에 의해 혼합물로부터 제거된 디아민 (I)을 가질 수 있다. 이 경우, 단계 (a)에 사용된 혼합물 (V)는 ADN이 출발 화합물인 경우에 아미노니트릴 (I), 디니트릴 (III) 및 아민 (IV), 특히 아미노니트릴 (I)로서 ACN, 디니트릴 (III)으로서 잔류 ADN 및 아민 (IV)로서 테트라히드로아제핀을 함유하는 혼합물일 수 있다.
- [0048] 유리하게는, ADN이 출발 화합물인 경우에 아미노니트릴 (I), 디아민 (II), 디니트릴 (III) 및 아민 (IV), 특히 아미노니트릴 (I)로서 ACN, 디아민 (II)로서 HMD, 디니트릴 (III)으로서 잔류 ADN 및 아민 (IV)로서 테트라히드로아제핀을 함유하는 혼합물은 단계 (a) 이전에 통상의 방법, 예를 들어 증류에 의해 혼합물로부터 제거된 디니트릴 (III)을 가질 수 있다. 이 경우, 단계 (a)에 사용된 혼합물 (V)는 ADN이 출발 화합물인 경우에 아미노니트릴 (I), 디아민 (II) 및 아민 (IV), 특히 아미노니트릴 (I)로서 ACN, 디아민 (II)로서 HMD 및 아민 (IV)로서 테트라히드로아제핀을 함유하는 혼합물일 수 있다.
- [0049] 유리하게는, ADN이 출발 화합물인 경우에 아미노니트릴 (I), 디아민 (II), 디니트릴 (III) 및 아민 (IV), 특히 아미노니트릴 (I)로서 ACN, 디아민 (II)로서 HMD, 디니트릴 (III)으로서 잔류 ADN 및 아민 (IV)로서 테트라히드로아제핀을 함유하는 혼합물은 단계 (a) 이전에 통상의 방법, 예를 들어 증류에 의해 혼합물로부터 제거된 디니트릴 (III) 및 디아민 (I)을 가질 수 있다. 이 경우, 단계 (a)에 사용된 혼합물 (V)는 ADN이 출발 화합물인 경우에 아미노니트릴 (I) 및 아민 (IV), 특히 아미노니트릴 (I)로서 ACN 및 아민 (IV)로서 테트라히드로아제핀을 함유하는 혼합물일 수 있다.
- [0050] 바람직한 실시양태에서, 혼합물 (V)는 디니트릴, 특히 ADN을 혼탁 촉매 또는 고정층 촉매와 같은 촉매의 존재하에 수소 분자를 함유하는 기체로 완전 촉매 수소화반응, 예를 들어 기상 수소화반응 또는 액상 수소화반응시켜 얻어지는 반응 유출물일 수 있는데, 상기 반응 유출물은 ADN이 출발 화합물인 경우에 디아민 (II)로서 HMD 및 아민 (IV)로서 테트라히드로아제핀을 함유하고, 이 경우, 필요하다면, 수소화반응에서 미리 사용된 임의의 용매를 부분적으로 또는 완전히 분리해낼 수 있다. 최근까지의 경험으로부터, 수소화반응에 사용된 임의의 촉매는 혼합물 (V)를 본 발명의 방법에 사용하기 전에 분리해내는 것이 바람직할 수 있다.
- [0051] 본 발명에 따라, 혼합물 (V)를 음이온성 친핵체 (VI)과 함께 혼합한다.

- [0052] "음이온성"이라는 용어는 본 발명의 목적상 친핵체 (VI)이 1 개 이상, 예를 들어 2 개 또는 3 개, 바람직하게는 1 개의 순(net) 음전하를 보유하는 것을 의미한다.

[0053] "친핵성"이라는 용어는 본 발명의 목적상 문헌 [Koskikallo, Acta Chem. Scand. 23 (1969) pages 1477-1489]에 기재된 바와 같이 25 °C의 메탄올 용액 중에서 메틸 퍼클로레이트로부터 퍼클로레이트기를 대체하는 화합물의 능력을 의미하며, 나머지 메틸기는 화합물 (VI)의 친핵성 원자를 통해 화합물 (VI)에 부착된다.

[0054] 화합물 (VI)의 친핵성 원자는 질소, 산소 및 황으로 이루어진 군으로부터 선택되는 원자, 바람직하게는 질소 또는 산소일 수 있다.

[0055] 본 발명에 따라, 화합물 (VI)은 H^+ 이온을 수용하여 25 °C의 수중에서 측정시 7 내지 11, 바람직하게는 8 내지 10.5 범위의 pK_a 값을 갖는 산을 형성할 수 있다.

[0056] 본 발명에 따라, 화합물 (VI)은 문헌 [Koskikallo, Acta Chem. Scand. 23 (1969) pages 1477-1489, 및 pages 1487-1488]에 따라 25 °C의 메틸 퍼클로레이트/메탄올에서 측정시 친핵성 원자가 산소인 경우에는 3.4 내지 4.7의 범위, 바람직하게는 3.6 내지 4.6의 범위, 친핵성 원자가 질소인 경우에는 4.5 내지 5.8, 바람직하게는 4.8 내지 5.7의 범위, 친핵성 원자가 황인 경우에는 5.5 내지 6.8, 바람직하게는 5.8 내지 6.7의 범위의 상대적 친핵도를 갖는다.

[0057] 산소가 화합물 (VI)의 친핵성 원자인 경우, 페네이트(phenate)를 사용하는 것이 유리할 수 있는데, 이 경우 페네이트의 방향족 고리계는 예를 들어 C_1^- 내지 C_4^- -알킬기, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 할로젠, 예를 들어 불소, 염소, 브롬, 요오드, 니트로기, 에스테르기, 카르보닐기 또는 아미노기에 의해 단일치환 또는 다치환, 예를 들어 이치환 또는 삼치환될 수 있다.

[0058] 화합물 (VI)의 친핵성 원자가 질소인 경우, 화합물은 하기 구조 단위를 함유하는 것이 유리하다.

[0059] $(R^4 R^5 N)^-$

[0060] 상기 식에서,

[0061] R^4 는 유기 지방족 산, 아릴지방족 산 또는 아릴산의 라디칼, 바람직하게는 카르복실산기 또는 술폰산기이고,

[0062] R^4 는 페네이트에 대해 상기에서 이미 기재한 바와 같이 치환될 수 있으며,

[0063] R^5 는 유기 지방족 산, 아릴지방족 산 또는 아릴산의 라디칼, 바람직하게는 카르복실산기 또는 술폰산기, 또는 수소 또는 C_1^- 내지 C_4^- -알킬기, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸이고,

[0064] R^5 는 페네이트에 대해 상기에서 이미 기재한 바와 같이 치환될 수 있으며,

[0065] R^4 및 R^5 는 상기 화학식에서 언급한 N 이외에, 예를 들어 알킬렌, 알킬아릴렌 또는 아릴렌 가교, 바람직하게는 아릴렌 가교를 통해 함께 연결될 수 있다.

[0066] 바람직한 실시양태에서, 친핵체 (VI)은 하기 화학식의 락탐 음이온일 수 있다.

[0067]

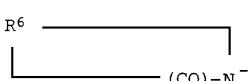
$$\begin{array}{c} R^6 \\ | \\ \text{---} \\ | \\ (\text{CO})-\text{N}^- \end{array}$$

[0068] 상기 식에서,

[0069] R^6 은 고리계에 속하는 탄소 원자수 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 또는 11의 알킬렌 라디칼이고, R^6 은 페네이트에 대해 상기에서 이미 기재한 바와 같이 치환될 수 있다.

[0070] 바람직한 실시양태에서, 친핵체 (VI)은 카프롤락탐 음이온일 수 있다.

[0071] 특히 바람직한 다른 실시양태에서 치해체 (VI)은 베제수포아미드 음이온일 수 있다



상기 신예선

R^6 은 고리계에 속하는 탄소 원자수 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 또는 11의 알킬렌 라디칼이고, R^6 은 폐네이트에 대해 산기에서 이미 기재한 바와 같이 치환될 수 있다.

바로진한 실시약태에서 치해체 (VII)은 카프론라탕 음이오임 숙 있다

특히 바라진하 다른 식시약태에서 치해체 (VI)은 베제술포아미드 응이오일 수 있다

- [0072] 특히 바람직한 추가의 실시양태에서, 친핵체 (VI)은 프탈이미드 음이온일 수 있다.
- [0073] 특히 바람직한 추가의 실시양태에서, 친핵체 (VI)은 폐네이트일 수 있다.
- [0074] 음이온성 친핵체 (VI)상의 음전하의 균형을 맞추기 위해, 음이온성 친핵체 (VI)을, 바람직하게는 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 마그네슘 및 칼슘으로 이루어진 군, 특히 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘 및 칼슘으로 이루어진 군, 보다 바람직하게는 나트륨 및 칼륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 양이온과 함께 사용할 수 있다.
- [0075] 본 발명에 따라, 혼합물 (V)를 친핵체 (VI)과 함께, 혼합물 (V) 중 아민 (IV)의 몰 당 0.01 내지 10 몰 범위의 양으로 혼합한다.
- [0076] 유리하게는, 친핵체 (VI)의 양은 혼합물 (V) 중 아민 (IV)의 몰 당 0.05 몰 이상, 바람직하게는 0.1 몰 이상, 특히 0.2 몰일 수 있다.
- [0077] 유리하게는, 친핵체 (VI)의 양은 혼합물 (V) 중 아민 (VI)의 몰 당 최대 1 몰, 특히 최대 0.8 몰, 보다 바람직하게는 최대 0.5 몰일 수 있다.
- [0078] 친핵체 (VI)을 통상의 방법으로, 예를 들어 통상의 혼합 장치, 예를 들어 용기, 생성물 라인 및 혼합 수단을 이용하여 혼합물 (V)에 첨가함으로써 혼합물 (VII)을 얻을 수 있다.
- [0079] 친핵체 (VI)을 혼합물 (V)에 첨가한 다음, 혼합물 (VII)을 단계 b)에 따른 제거를 위해 증류 장치에 도입할 수 있다.
- [0080] 증류 장치에 가하기 전에 혼합물 (V)와 친핵체 (VI) 사이에 5분 이상, 바람직하게는 10분 이상의 평균 중간 접촉 시간을 두는 것이 유리한 것으로 결정되었다.
- [0081] 일반적으로, 뚜렷하게 더 긴 체류 시간, 예를 들어 30분을 넘는 체류 시간이 더욱더 유리한 것으로 결정되었지만, 체류 시간이 상당히 더 길수록 더욱더 비경제적으로 된다.
- [0082] 최근까지의 경험으로부터, 증류 장치로 가하기 전에 혼합물 (V)와 친핵체 (VI) 사이의 평균 중간 접촉 시간은 360분 이하, 바람직하게는 180분 이하, 특히 120분 이하인 것이 유리한 것으로 결정되었다.
- [0083] 온도는 200 °C 이하, 바람직하게는 190 °C 이하, 특히 180 °C 이하인 것이 유리하다.
- [0084] 온도는 50 °C 이상, 바람직하게는 100 °C 이상, 특히 140 °C 이상인 것이 유리하다.
- [0085] 유사하게, 혼합물 (V) 및 친핵체 (VI)을 상기 장치에 별도로 도입하고, 혼합물 (V)와 친핵체 (VI)의 반응을 수행하고, 단계에 따라 하나의 공정 단계로 제거를 수행할 수 있다. 친핵체 (VI)을 증류 장치에서 상부에 가하거나, 전체 높이에서 분리 단계의 하나에 가하거나 또는 포트에 가할 수 있다.
- [0086] 본 발명에 따라, 혼합물 (VII)로부터 아미노니트릴 (I), 디아민 (II), 디니트릴 (III) 또는 이들의 혼합물을 100 kPa 이하, 바람직하게는 10 kPa 이하의 압력에서 증류시킨다.
- [0087] 본 발명에 따라, 혼합물 (VII)로부터 아미노니트릴 (I), 디아민 (II), 디니트릴 (III) 또는 이들의 혼합물을 0.1 kPa 이상, 바람직하게는 0.5 kPa 이상의 압력에서 증류시킨다.
- [0088] 온도는 200 °C 이하, 바람직하게는 190 °C 이하, 특히 180 °C 이하인 것이 유리하다.
- [0089] 온도는 50 °C 이상, 바람직하게는 100 °C 이상, 특히 140 °C 이상인 것이 유리하다.
- [0090] 증류는 예를 들어 문헌 [Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, pages 870-881], 바람직하게는 문헌 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A25, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, p. 215-226, 특히 단락 6.1.2.2.4 및 6.1.2.2.8.]에 기재된 바와 같은 통상의 장치, 예를 들어 체판(sieve plate) 컬럼, 베블 캡 플레이트 컬럼, 일정하게 팩킹된 컬럼, 랜덤하게 팩킹된 컬럼 또는 사이드스트림 테이크오프(sidestream takeoff) 컬럼 또는 이들의 기술적 변형물에서 수행할 수 있다.
- [0091] 증류는 2 개 또는 3 개의 컬럼과 같이 다수개의 컬럼에서 수행할 수 있지만, 단일 컬럼에서 수행하는 것이 유리하다.
- [0092] 바람직한 실시양태는 아미노니트릴 (I), 특히 6-아미노카프로니트릴과 아민 (IV)의 혼합물을 포함하는 혼합물

(V)를 사용하여, 유리하게는 단계 b)에서 아미노니트릴 (I)을 헤드(head) 생성물로서 제공한다.

[0093] 바람직한 실시양태는 아미노니트릴 (I), 특히 6-아미노카프로니트릴, 디아민 (II), 특히 헥사메틸렌디아민, 및 아민 (IV)의 혼합물을 포함하는 혼합물 (V)를 사용하여, 유리하게는 단계 b)에서 아미노니트릴 (I), 디아민 (II) 또는 이들의 혼합물을 헤드 생성물로서 제공한다.

[0094] 바람직한 실시양태는 아미노니트릴 (I), 특히 6-아미노카프로니트릴, 디니트릴 (III), 특히 아디포니트릴, 및 아민 (IV)의 혼합물을 포함하는 혼합물 (V)를 사용하여, 유리하게는 단계 b)에서 아미노니트릴 (I), 디니트릴 (III) 또는 이들의 혼합물을 헤드 생성물로서 제공한다.

[0095] 본 발명에 따라, 단계 b)에서 하부 생성물을 얻는다.

[0096] 본 발명에 따라, 상기 하부 생성물로부터 아미노니트릴 (I), 디아민 (II), 디니트릴 (III) 또는 이들의 혼합물을, 단계 b)에서 선택한 온도보다 낮은 온도에서 종류 조건하에 상기 온도에서 발생하는 자생 압력하에서 종류 한다.

[0097] 단계 b)에서 선택한 온도보다 1 °C 이상, 바람직하게는 5 °C 이상, 특히 20 °C 이상, 가장 바람직하게는 50 °C 이상 더 낮은 온도를 사용하는 것이 유리하다.

[0098] 단계 b)에서 선택한 온도보다 최대 200 °C, 바람직하게는 최대 140 °C, 특히 최대 130 °C 더 낮은 온도를 사용하는 것이 유리하다.

[0099] 종류는 예를 들어 문헌 [Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, pages 870-881], 바람직하게는 문헌 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A25, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, p. 215-226, 특히 단락 6.1.2.2.4 및 6.1.2.2.8.]에 기재된 바와 같은 통상의 장치, 예를 들어 체관 컬럼, 버블 캡 플레이트 컬럼, 일정하게 팩킹된 컬럼, 랜덤하게 팩킹된 컬럼 또는 사이드스트림 테이크오프 컬럼 또는 이들의 기술적 변형물에서 수행할 수 있다.

[0100] 종류는 2 개 또는 3 개의 컬럼과 같이 다수개의 컬럼에서 수행할 수 있지만, 단일 컬럼에서 수행하는 것이 유리하다.

[0101] 바람직한 실시양태는 아미노니트릴 (I), 특히 6-아미노카프로니트릴과 아민 (IV)의 혼합물을 포함하는 혼합물 (V)를 사용하여, 유리하게는 단계 c)에서 생성물인 값비싼 아미노니트릴 (I)을 헤드 생성물로서 제공한다.

[0102] 바람직한 실시양태는 아미노니트릴 (I), 특히 6-아미노카프로니트릴, 디아민 (II), 특히 헥사메틸렌디아민, 및 아민 (IV)의 혼합물을 포함하는 혼합물 (V)를 사용하여, 유리하게는 단계 c)에서 생성물인 값비싼 아미노니트릴 (I), 디아민 (II) 또는 이들의 혼합물을 헤드 생성물로서 제공한다.

[0103] 바람직한 실시양태는 아미노니트릴 (I), 특히 6-아미노카프로니트릴, 디니트릴 (III), 특히 아디포니트릴, 및 아민 (IV)의 혼합물을 포함하는 혼합물 (V)를 사용하여, 유리하게는 단계 c)에서 생성물인 값비싼 아미노니트릴 (I), 디니트릴 (III) 또는 이들의 혼합물을 헤드 생성물로서 제공한다.

[0104] 상기 바람직한 실시양태에 대한 특히 바람직한 형태는 유리하게는 단계 b)에서 아미노니트릴 (I), 특히 6-아미노카프로니트릴을 헤드 생성물로서 제공하고, 단계 c)에서 값비싼 생성물인 디니트릴 (III), 특히 아디포니트릴을 헤드 생성물로서 제공한다.

[0105] 이러한 특히 바람직한 실시양태에 대한 특히 바람직한 실시양태는 단계 b)와 c) 사이의 추가의 종류 단계에서 이 실시양태의 특히 유리한 형태에서 단계 a)로 재순환될 수 있는 헤드 생성물을 제거한다.

[0106] 단계 c)에서 얻은 헤드 생성물은 유리하게는 단계 b)에서 얻은 헤드 생성물과 동일한 용도로 제공될 수 있다.

[0107] 단계 c)에서 얻은 헤드 생성물은 특히 본 발명에 따른 방법의 단계 a)로 재순환될 수 있다.

[0108] 아미노니트릴 (I), 디아민 (II) 및 디니트릴 (III)은 산업상 중요한 폴리아미드, 예를 들어 나일론-6 또는 나일론-6,6의 제조를 위한 전구체이다.

[0109] 유리하게는, 아미노니트릴 (I), 바람직하게는 6-아미노카프로니트릴, 특히 단계 b)에서 얻은 것을 직접 폴리아미드로, 바람직하게는 아미노니트릴 (I)으로서 6-아미노카프로니트릴의 경우에는 나일론-6으로 전환시킬 수 있

다.

[0110] 유리하게는, 디니트릴 (III), 바람직하게는 아디포니트릴, 특히 단계 b)에서 얻은 것을 디아민, 바람직하게는 디아민 (II), 특히 헥사메틸렌디아민과 함께 직접 폴리아미드로, 바람직하게는 디니트릴 (III)으로서 아디포니트릴의 경우에는 나일론-6,6으로 전환시킬 수 있다.

[0111] 또한, 아미노니트릴 (I), 특히 단계 b)에서 얻은 것을 락탐으로, 바람직하게는 6-아미노카프로니트릴을 카프롤락탐으로 전환시킬 수 있다. 이러한 락탐은 산업상 중요한 폴리아미드, 예를 들어 나일론-6을 제조하기 위한 전구체이다.

[0112] 또한, 단계 c)에서 얻은 헤드 생성물은 일부 또는 전체를, 디니트릴의 부분 또는 완전 수소화반응에 의해 아미노니트릴, 디아민 또는 이들의 혼합물을 제조하는 공정으로 공급할 수 있으며, 특히 단계 c)에서 헤드 생성물로서 6-아미노카프로니트릴, 헥사메틸렌디아민 또는 이들의 혼합물의 경우에는 아디포니트릴의 부분 또는 완전 수소화반응에 의해 6-아미노카프로니트릴, 헥사메틸렌디아민 또는 이들의 혼합물 및, 경우에 따라 비전환 아디포니트릴을 얻는 공정으로 공급할 수 있다.

[0113] 바람직한 실시양태에서, 단계 c)에서 얻은 하부 생성물을, 특히 박막 증발기에 의해 추가로 증류하여 값비싼 생성물인 추가의 헤드 생성물을 얻을 수 있다.

실시예

[0114] 실시예 1

[0115] 단계 a)에 따라, 6-ACN 및 THA의 총합을 기준으로 THA를 420 중량 ppm의 함량으로 포함하는 6-ACN 110 g/h를 용기에 펌핑하고, 여기에 포타슘 프탈이미드의 20 중량% 수용액을 가하여 혼합물의 총 중량을 기준으로 130 중량 ppm의 농도를 설정하였다. 이 용기내의 온도는 170 °C였으며, 평균 체류 시간은 1.7 시간이었다.

[0116] 단계 b)에 따라, 혼합물을 35 개의 이론적 분리 단계를 갖는 증류 장치에 펌핑하고, 이 장치에서 상기 혼합물을 4 kPa의 헤드 압력, 144 °C의 포트 온도 및 1.7의 환류비로 증류하였다. 얻은 헤드 생성물은 혼합물의 총 중량을 기준으로 37 중량 ppm의 THA 함량을 갖는 6-ACN 106 g/h였다.

[0117] 단계 c)에 따라, 하부 생성물을 90 °C 및 0.1 kPa의 용기에서 부분적으로 증발시키고, 값비싼 생성물인 6-ACN을 함유한 증기를 응축시켜 단계 a)에 따른 용기로 재순환시켰다. 단계 c)에서 얻은 하부 생성물을 폐기하였다.

[0118] 단계 b)에서 얻은 6-ACN의 수율은 단계 a)에서 사용된 6-ACN을 기준으로 97 %였다.